

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-9455

⑬ int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月12日

G 03 C 7/32
7/25Z-7915-2H
6906-2H

審査請求 未請求 発明の数 2 (全43頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真材料およびその処理方法

⑯ 特 願 昭62-164619

⑰ 出 願 昭62(1987)7月1日

⑱ 発 明 者 坂 上 恵 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑲ 発 明 者 市 嶋 靖 司 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

⑳ 発 明 者 西 川 俊 広 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内

㉑ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真材料及びその処理方法

2. 特許請求の範囲

1) 支持体上にそれぞれ1層以上の、青色性、緑感性、赤感性のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真材料において、これらすべてのハロゲン化銀乳剤層に含まれるハロゲン化銀乳剤の平均炭化銀含有率が2モル%以下であり、かつこれらのハロゲン化銀乳剤層もしくは非感光性層の少なくとも1層に下記一般式(1)で表される写真用化合物を含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真材料。

一般式(1)



(式中、Aは現像時に存在する現像主剤の酸化生成物との反応により $\{(L_1)_v - B_1\}_n - (L_2)_u - B_2$ を開裂する差を表し、n、v及びuは各々0又は1を表し、L₁及びL₂は各々タイミング基を表

し、B₁及びB₂は、現像時に離脱することにより現像時に存在する現像主剤の酸化生成物を還元することが可能な酸化還元しうる残基を表す。)

2) 写真感度がISO25以上であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のハロゲン化銀カラー写真材料。

3) 現像、脱銀、水洗および/又は安定化工程からなる処理において処理時間の合計が1～9分であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真材料の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

(従来の技術)

ハロゲン化銀カラー感光材料が開発されて以来、より高い感度とより優れた画質また迅速簡易なカラー現像処理への改良が行われて来た。画形材料の一種としてインスタント写真があり、高感度と迅速簡易現像処理に關し1つの分野を形成している。しかし、フォーマットが固定されていて、同時多数枚プリントには不向きであり、画質や価格などについてなお改良の余地がある。普通型カラ

特開昭64-9455(2)

一印画紙は、優れた画質を2倍または3倍の現像処理により与えるのに標準的には3分40秒、またカラー反転印画紙でもミニラが処理で約10分の所要時間に到達した。また普通型カラーネガ感光材料は迅速脱銀工程を採用したミニラが脱銀処理でも38分で1分30秒を要する。カラーネガ/ポジシステムは、優れた画質のプリントが所望の枚数、充分に割安なコストで得られるため、迅速、簡易連続カラー現像処理への改良が望まれている。

このためとくにカラーネガ感光材料の色再現性、イメージシャープネス、粒状などの優れた画質と高い感度を併し、かつ迅速簡易なカラー現像処理方法の開発が必要である。

高い画質を得るために市販されているカラーネガ感光材料のすべてに画質向上のためDTRカプラーが用いられている。

DTRカプラーを除去すればカラー現像時間もある程度迅速化することは可能であるが、大幅な短縮は不可能であり、又画質の劣化が著しい。

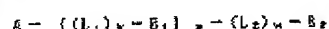
従って、本発明の目的は第一に粒状性、鮮鋭度が良好でかつ従来到達し得なかった程度に迅速処理可能な陰形用カラー写真材料及び現像処理方法を提供することにある。第二に粒状性、鮮鋭度が良好でかつ階調変動の少ない撮影用カラー写真材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは鋭意研究の結果、

1) 支持体上にそれぞれ1層以上の、青感性、緑感性、赤感性のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真材料において、これらすべてのハロゲン化銀乳剤層中に含まれるハロゲン化銀乳剤の平均還元銀含有率が2モル%以下であり、かつこれらのハロゲン化銀乳剤層もしくは非感光性層の少なくとも1層に下記一般式(1)で表される写真用カプラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真材料。

一般式(1)



(式中、Aは現像時に存在する現像主薬の酸化生

一方カラー撮影材料においては、高い感度を与え、カプラーを抑制し、高い画質を維持するために還元銀を3モル%以上含有するハロゲン化銀乳剤を用いるのが一般的である。還元銀を大幅に減らすかあるいは除去して迅速化することは大幅な画質低下をまねくのが実情であった。

DTRカプラー以外に画質を改良しうるカプラーとして発色現像主薬の酸化生成物を補強する化合物をカプラーのカップリング位より放出することができる化合物がある。これらの化合物は公知であり、特開昭52-28318号、同57-111537号、同57-138636号、同61-53643号、同61-84646号、同61-102646号、同61-102647号等に記載がある。

しかしながら、これら公知技術には乳剤の一般的記載はあるものの、いずれも平均還元銀含有率が3モル%以上の還元銀乳剤との組み合わせであり、従来到達し得なかった程度に迅速処理可能でかつ粒状性、鮮鋭度が良好な技術は開発されていなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

成物との反応により $\{(L_1)v - B_1\}_x - (L_2)u - B_2$ を開裂する基を表し、 a 、 v 及び w は各々9又は1を表し、 L_1 及び L_2 は各々タイミング基を表し、 B_1 及び B_2 は、現像時に離脱することにより現像時に存在する現像主薬の酸化生成物を還元することが可能な酸化還元しうる残基を表す。)によって達成された。

本発明の組み合わせによって、粒状性・鮮鋭度がDTRカプラーを使用したレベルにまで達し、かつ現像工程の迅速化が達成されることが見出されたのは、従来技術からは予測しえないことであった。

以下、本発明について詳細に説明する。

(i) 一般式(1)で示される化合物

一般式(1)においてAは現像主薬の酸化生成物との反応により $\{(L_1)v - B_1\}_x - (L_2)u - B_2$ を開裂する基を表す。

一般式(1)においてAはさらに詳しくは発色現像用カプラー残基または現像時に開裂することにより、現像時に存在する現像主薬の酸化生成物

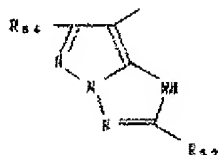
特開昭64-9455 (3)

を還元することが可能な酸化還元しうる残基を被わす。

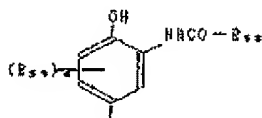
Aがカブラー残基を表わすとき公知のものが利用できる。例えばイエローカブラー残基（例えば醣類ケトメチレン型）、マゼンタカブラー残基（5-ピラゾロン型、ピラゾロイミダゾール型、ピラゾロトリアゾール型など）、シアンカブラー残基（フェノール型、ナフトール型など）、および黒色カブラー残基（インダノン型、アセトフェノン型など）が挙げられる。また、米国特許第4,315,070号、同4,183,752号、同3,951,959号または同4,171,223号に記載のヘテロ環型のカブラー残基であってもよい。

一般式(1)においてAがカブラー残基を表わすときAの好ましい例は下記一般式(Cp-1)、(Cp-2)、(Cp-3)、(Cp-4)、(Cp-5)、(Cp-6)、(Cp-7)、(Cp-8)または(Cp-9)で表わされる。これらのカブラーはカップリング強度が大きく好ましい。

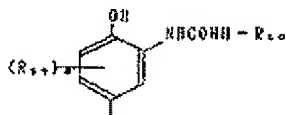
一般式 (Cp-1)



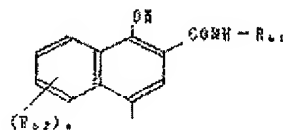
一般式 (Cp-2)



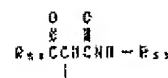
一般式 (Cp-3)



一般式 (Cp-4)



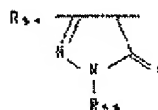
一般式 (Cp-1)



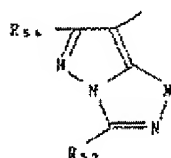
一般式 (Cp-2)



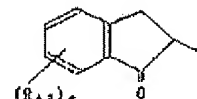
一般式 (Cp-3)



一般式 (Cp-4)



一般式 (Cp-5)



上式においてカップリング位より派生している自由結合手は、カップリング離脱基の結合位置を表わす。

上式においてAが耐洗脱性の単官能カブラーのとき、R51、R52、R53、R54、R55、R56、R57、R58、R59、R60、R61、R62またはR63が耐洗脱基を含む場合、それは炭素数の総数が5ないし10、好ましくは10ないし30になるように選択される。Aはビス型、テロマー型またはポリマー型のカブラーとなってもよく、上記の置換基R51~R63のいずれかが二価基を表わしたり、ビニル基などから形成されるポリマー鎖への結合基となる。この場合には炭素数の範囲は規定外であってもよい。

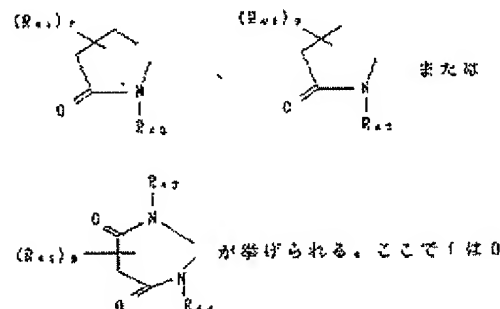
以下にR51~R63、dおよびeについて詳しく

特開昭64-9455 (4)

説明する。以下で R_{11} は脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わし、 R_{12} は芳香族基または複素環基を表わし、 R_{13} 、 R_{14} および R_{15} は水素原子、脂肪族基、芳香族基または複素環基を表わす。

R_{11} は R_{11} と同じ意味を表わす。 R_{12} および R_{13} は各々 R_{12} と同じ意味を表わす。 R_{14} は R_{14} と同じ意味の基、 $R_{14}CON(R_{15})-$ 、 $R_{14}(R_{15})N-$ 、 $R_{14}SO_2N(R_{15})-$ 、 $R_{14}S-$ 、 $R_{14}O-$ 、 $R_{14}(R_{15})NCON(R_{15})-$ 、 $R_{14}OOC-$ 、 $R_{14}(R_{15})NCO-$ または $N=C-$ を表わす。 R_{15} は R_{11} と同じ意味を表わす。 R_{16} および R_{17} は各々 R_{16} 基と同じ意味の基、 $R_{16}S-$ 、 $R_{16}O-$ 、 $R_{16}CON(R_{17})-$ 、 $R_{16}(R_{17})N-$ 、 $R_{16}(R_{17})NCON(R_{17})-$ または $R_{16}SO_2N(R_{17})-$ を表わす。 R_{18} は R_{11} と同じ意味の基を表わす。 R_{19} は R_{11} と同じ意味の基、 $R_{19}CON(R_{20})-$ 、 $R_{19}OCON(R_{20})-$ 、 $R_{19}SO_2N(R_{20})-$ 、 $R_{19}(R_{20})NCON(R_{20})-$ 、 $R_{19}(R_{20})NSO_2N(R_{20})-$ 、 $R_{19}O-$ 、 $R_{19}S-$ 、ハロゲン原子または $R_{19}(R_{20})N-$ を表わす。 d は0ないし3を表わす。 d が環数のとき置換個の R_{19} は同じ置換基または異なる置換

基を表わす。またそれぞれの R_{19} が2個基となって連結し、環状構造を形成してもよい。環状構造を形成するための2個基の例としては



ないし4の整数、 g は0ないし2の整数、を各々表わす。 R_{10} は R_{11} と同じ意味の基を表わす。 R_{11} は R_{11} と同じ意味の基を表わす。 R_{12} は R_{11} と同じ意味の基、 $R_{12}CONH-$ 、 $R_{12}OCONH-$ 、 $R_{12}SO_2NH-$ 、 $R_{12}(R_{13})NCONH(R_{13})-$ 、 $R_{12}(R_{13})NSO_2NH(R_{13})-$ 、 $R_{12}O-$ 、 $R_{12}S-$ 、ハロゲン原子または $R_{11}(R_{13})N-$ を表わす。 R_{13} は R_{11} と同じ意味の基。

$R_{16}CON(R_{17})-$ 、 $R_{16}(R_{17})NCO-$ 、 $R_{16}SO_2N(R_{17})-$ 、 $R_{16}(R_{17})NSO_2-$ 、 $R_{16}SO_2-$ 、 $R_{16}OCO-$ 、 $R_{16}OSO_2-$ 、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基または $R_{16}CO-$ を表わす。 e は0ないし4の整数を表わす。置換個の R_{12} または R_{13} があるとき各々同じものまたは異なるものを表わす。

上記において脂肪族基とは炭素数1~22、好ましくは1~22の飽和または不飽和、環状または環状、直鎖または分岐、置換または無置換の脂肪族炭化水素基であり、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基を含む。アルキル基の代表的な例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、(t)-ブチル、(i)-ブチル、(n)-アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、2-エチルヘキシル、オクタール、1,1,3,3-テトラメチルブチル、デシル、ドデシル、ヘキサデシル、またはオクタデシルが挙げられる。

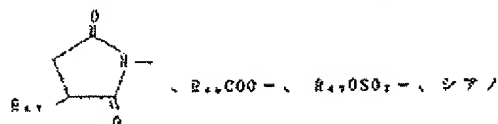
芳香族基とは炭素数6~20、好ましくは置換もしくは無置換のフェニル基、または置換もしくは無置換のナフチル基である。

複素環基とは炭素数1~20、好ましくは1~7の、複素原子として窒素原子、酸素原子もしくはイオウ原子から選ばれる、好ましくは3員ないし6員環の置換もしくは無置換の複素環基である。複素環基の代表的な例としては2-ピリジル、4-ピリジル、2-チエニル、2-フリル、2-イミダゾリル、ピラジニル、2-ピリミジニル、1-イミダゾリル、1-インドリル、フタルイミド、1,3,4-チアジアゾール-2-イル、ベンゾオキサゾール-2-イル、2-キノリル、2,4-ジオキサソ-1,5-イミダゾリジノ-5-イル、2,4-ジオキサソ-1,3-イミダゾリジノ-3-イル、スクシニミド、フタルイミド、1,2,4-トリアゾール-2-イルまたは1-ピラゾリルが挙げられる。

前記脂肪族炭化水素基、芳香族基および複素環基が置換基を有するとき代表的な置換基としては、ハロゲン原子、 $R_{19}O-$ 、 $R_{19}S-$ 、 $R_{19}CON(R_{20})-$ 、 $R_{19}(R_{20})NCO-$ 、 $R_{19}OCON(R_{20})-$ 、 $R_{19}SO_2N(R_{20})-$ 、 $R_{19}(R_{20})NSO_2-$ 、 $R_{19}SO_2-$ 、 $R_{19}OCO-$ 、

特開昭64-9455 (S)

$R_{17}(R_{18})NCON(R_{17})-$ 、 R_{18} と同じ意味の置、



基またはニトロ基が挙げられる。ここで R_{18} は脂肪族基、芳香族基、または複素環基を表わし、 R_{17} 、 R_{18} および R_{19} は各々脂肪族基、芳香族基、複素環基または水素原子を表わす。脂肪族基、芳香族基または複素環基の意味は前に定義したのと同じ意味である。

次に $R_{21} \sim R_{27}$ 、 d および e の好ましい範囲について説明する。

R_{21} は脂肪族基または芳香族基が好ましい。 R_{22} 、 R_{23} および R_{24} は芳香族基が好ましい。 R_{25} は $R_{25}CONH-$ 、または $R_{25}N(R_{26})-$ が好ましい。 R_{26} および R_{27} は脂肪族基、 $R_{26}O-$ 、または $R_{26}S-$ が好ましい。 R_{28} は脂肪族基または芳香族基が好ましい。一般式(Cp-6)において R_{29} は塩素原子、脂肪族基または $R_{29}CONH-$ が好まし

い。 d は1または2が好ましい。 R_{30} は芳香族基が好ましい。一般式(Cp-7)において R_{31} は $R_{31}CONH-$ が好ましい。一般式(Cp-7)において d は1が好ましい。 R_{32} は脂肪族基または芳香族基が好ましい。一般式(Cp-8)において e は0または1が好ましい。 R_{33} としては $R_{33}OCOH-$ 、 $R_{33}CONH-$ 、または $R_{33}SO_2NH-$ が好ましくこれらの置換位置はナフトール環の5位が好ましい。 R_{34} としては $R_{34}CONH-$ 、 $R_{34}SO_2NH-$ 、 $R_{34}N(R_{35})SO_2-$ 、 $R_{34}SO_2-$ 、 $R_{34}N(R_{36})CO-$ 、ニトロ基またはシアノ基が好ましい。

次に $R_{31} \sim R_{35}$ の代表的な例について説明する。

R_{31} としては(1)ブチル、4-メトキシフェニル、フェニル、3-(2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル、4-オクタデシルオキシフェニルまたはメチルが挙げられる。 R_{32} および R_{33} としては2-クロロ-3-オクタデシルオキシカルボニルフェニル、2-クロロ-5-ヘキサデシルスルホンアミドフェニル、2-クロロ-5-テトラデカンアミドフェニル、2-

クロロ-5-(4-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル、2-クロロ-5-(2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニル、2-メトキシフェニル、2-メトキシ-5-テトラデシルオキシカルボニルフェニル、2-クロロ-5-(1-エトキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニル、2-ピリジル、2-クロロ-5-オクタデシルオキシカルボニルフェニル、2,4-ジクロロフェニル、2-クロロ-5-(1-オクタデシルオキシカルボニルエトキシカルボニル)フェニル、2-クロロフェニルまたは2-エトキシフェニルが挙げられる。 R_{34} としては3-(2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)ベンズアミド、3-(4-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)ベンズアミド、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ、5-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)アセトアミド、ベンズアミド、2-クロロ-5-オクタデシルスルホンアミドアニリノ、2-クロロ-5-(2-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキ

シフェノキシ)テトラデカンアミド)アニリノ、2,2-ジメチルプロパノイミド、2-(3-ベンタデシルフェノキシ)ブタンアミド、ピロリジノまたは N,N -ジブチルアミノが挙げられる。 R_{35} としては、2,4,6-トリクロロフェニル、2-クロロフェニル、2,5-ジクロロフェニル、2,3-ジクロロフェニル、2,6-ジクロロ-4-メトキシフェニル、4-(2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド)フェニルまたは2,6-ジクロロ-4-メタンスルホニルフェニルが好ましい例である。 R_{36} としてはメチル、エチル、イソプロピル、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、エチルチオ、3-フェニルウレイド、3-ブチルウレイド、または3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピルが挙げられる。 R_{37} としては3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル、3-(4-(2-(4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル)フェノキシ)テトラデカンアミド)フェニル、プロピル、メトキシ、エトキシ、メチルチオ、エチルチオ、メチル、1-メチル-2-

特開昭64-9455 (6)

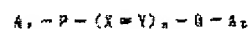
{2-オクチルオキシ-5-(2-オクチルオキシ-9-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニルスルホンアミド)フェニルスルホンアミド}エチル、3-(4-(4-ドデシルオキシフェニルスルホンアミド)フェニル)プロピル、1,1-ジメチル-2-(2-オクチルオキシ-5-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニルスルホンアミド)エチル、またはドデシルオキが挙げられる。R₁₂としては2-クロロフェニル、ペンタフルオロフェニル、ヘキサフルオロプロピル、1-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル、3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル、2,4-ジ-*tert*-アミルメチル、またはフリルが挙げられる。R₁₃としては窒素原子、メチル、エチル、プロピル、ブチル、イソプロピル、2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド、2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ヘキサアミド、2-(2,4-ジ-*tert*-オクチルフェノキシ)オクタンアミド、2-(2-クロロフェノキシ)テトラデカンアミド、2,2-ジメチルプロパンアミド、2-

4-(4-ヒドロキシフェニルスルホンル)フェノキシ)テトラデカンアミド、または2-(2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)アセトアミド)フェノキシ)ブタンアミドが挙げられる。R₁₄としては4-シアノフェニル、2-シアノフェニル、4-ブチルスルホンルフェニル、4-プロピルスルホンルフェニル、4-エトキシカルボニルフェニル、4-*n*-H-ジエチルスルファモイルフェニル、2,4-ジクロロフェニルまたは3-メトキシカルボニルフェニルが挙げられる。R₁₅としてはドデシル、ヘキサデシル、シクロヘキシル、ブチル、3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル、4-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブチル、3-ドデシルオキシプロピル、2-テトラデシルオキシフェニル、*tert*-ブチル、2-(2-ヘキシルデシルオキシ)フェニル、2-メトキシ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル、2-ブトキシフェニルまたは1-ナフチルが挙げられる。R₁₆としてはイソブチルオキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、フェニルスル

ホンルアミノ、メタンスルホンアミド、ブタンスルホンアミド、4-メチルベンゼンスルホンアミド、ベンズアミド、トリフルオロアセトアミド、3-フェニルウレイド、ブトキシカルボニルアミノ、またはアセトアミドが挙げられる。R₁₇としては2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシアセトアミド、2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド、ヘキサデシルスルホンアミド、N-メチル-N-オクタデシルスルファモイル、N,N-ジオクチルスルファモイル、ドデシルオキシカルボニル、窒素原子、フッ素原子、ニトロ、シアノ、N-3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピルスルファモイル、メタンスルホンルまたはヘキサデシルスルホンルが挙げられる。

一般式(1)においてAが酸化還元しうる残基を表わすとき、一般式(1)は詳しくは Kondall-Poliz 式(II)で表わされるものである。

(II)



式中、P および Q はそれぞれ独立に酸素原子ま

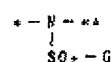
たは置換もしくは無置換のイミノ基を表わし、n 個の X および Y の少なくとも 1 個は

$-(C_1)_x \sim B_1$ 、 $-(C_2)_y \sim B_2$ を置換基として有するメチン基を表わし、その他の X および Y は置換もしくは無置換のメチン基または窒素原子を表わし、n は 1 ないし 3 の整数を表わし (n 個の X、n 個の Y は同じものもしくは異なるものを表わす)、A₁ および A₂ はおのおの酸素原子またはアルカリにより除去されうる基を表わす。ここで P、X、Y、Q、A₁ および A₂ のいずれか 2 つの置換基が 2 基基となって連結し環状構造を形成する場合も包含される。例えば (X=Y) がベンゼン環、ピリジン環などを形成する場合である。

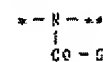
P および Q が置換または無置換のイミノ基を表わすとき、好ましいのはスルホンルまたはアシル基で置換されたイミノ基であるときである。

このとき P および Q は下記のように表わされる。

一般式 (N-1)



一般式 (N-2)



特開昭64-9455 (7)

ここに*印はA₁またはA₂と結合する位置を表わし、**印は-(X=Y)_nの自由結合手の一方と結合する位置を表わす。

式中、Qで表わされる基は炭素数1〜32、好ましくは1〜22の直鎖または分岐、環状または環状、飽和または不飽和、置換または無置換の脂肪族炭化水素基（例えばメチル、エチル、ベンジル、フェノキシブチル、イソプロピル）、炭素数6〜14の置換または無置換の芳香族基（例えばフェニル、4-メチルフェニル、1-ナフチル、4-ドデシルオキシフェニル）、またはヘテロ原子として窒素原子、イオウ原子もしくは酸素原子より選ばれる4員ないし7員環の環素置換基（例えば2-ピリジル、1-フェニル-4-イミダゾリル、2-フリル、ベンゾチエニル基）が好ましい例である。

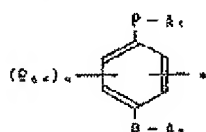
一般式(II)においてPおよびQは好ましくはそれぞれ独立に酸素原子または一般式(N-1)で表わされる基である。

A₁およびA₂がアルカリにより除去されうる

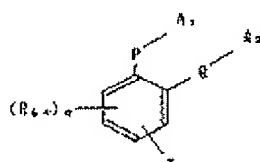
びYが、置換基として-(L₁)_y-B₁、-(L₂)_w-B₂を有するメチン基である場合を除いて他のXおよびYが置換もしくは無置換のメチン基であるときである。

一般式(II)で表わされる基のなかで特に好ましいものは下記一般式(III)または(IV)で表わされる。

一般式(III)



一般式(IV)



式中、*印は-(L₁)_y-B₁、-(L₂)_w-B₂の結

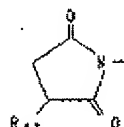
合する位置を表わし、P、Q、A₁およびA₂は一般式(II)において説明したのと同じ意味を表わし、R_{4a}は置換基を表わし、qは0、1ないし3の整数を表わす。qが2以上のとき2つ以上のR_{4a}は同じでも異なってもよく、また2つのR_{4a}が隣接する炭素上の置換基であるときにはそれぞれ2価基となって連結し環状構造を表わす場合も包含する。そのときはベンゼン縮合環となり例えばナフタレン類、ベンゾフルオレン類、クロマン類、インドール類、ベンゾチオフェン類、キノリン類、ベンゾフラン類、2,3-ジヒドロベンゾフラン類、インダン類、またはインデン類の環構造となり、これらはさらに1個以上の置換基を有してもよい。これらの縮合環に置換基を有するときの好ましい置換基の例、およびR_{4a}が縮合環を形成していないときのR_{4a}の好ましい例は以下に挙げるものである。すなわち、R_{4a}、ハロゲン原子、R_{4a}O-、R_{4a}S-、R_{4a}(R_{4a})HCO-、R_{4a}OCO-、R_{4a}SO₂-、R_{4a}(R_{4a})HSO₂-、R_{4a}CON(R_{4a})-、R_{4a}SO₂N(R_{4a})-、R_{4a}CO-

一般式(II)において好ましいのはPが酸素原子を表わし、A₂が水素原子を表わすときである。

一般式(III)においてさらに好ましくは、Xおよ

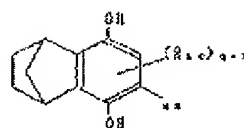
特開昭64-9455 (8)

$R_{12}, COO-, R_{12}SO-, R_{12}(R_{13})NCOH(R_{13})-$ 、シアノ、 $R_{12}OCOH(R_{13})-$ 、 $R_{12}OSO-$ 、 $R_{12}(R_{13})N-$ 、 $R_{12}(R_{13})NSO_2N(R_{13})-$ 、または



が挙げられる。

ここで R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} および R_{14} は前に説明したのと同じ意味である。 R_{14} の代表的な例としては以下の例が挙げられる。すなわち、メチル、エチル、*n*-ブチル、メトキシ、メチルチオ、ドデシルチオ、3-(2,4-ジ-*n*-アミルフェノキシ)プロピルチオ、*N*-3-(2,4-ジ-*n*-アミルフェノキシ)プロピルカルバモイル、*N*-メチル-*N*-オクタデシルカルバモイル、メトキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、プロピルカルバモイル、ヒドロキシルまたは *N,N*-ジオクチルカルバモイルが挙げられる。2つの R_{14} が環構造を形成する例としては



で表わされる基が挙げら

れる。

一般式 (III) および (IV) において、 P および Q は好ましくは酸素原子を表す。

一般式 (III) および (IV) において A 、および A' は好ましくは水素原子を表す。

一般式 (I) において、 x 、 y 、および w は、各々 0 又は 1 を表す。

一般式 (I) において好ましいのは、 A が発色現像用カプラー残基を表わし x が 0 を表わす場合である。

一般式 (I) において、 L_1 および L_2 は、各々タイミング基を表す。

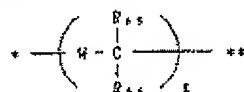
一般式 (I) において L_1 および L_2 で表わされる基は本発明においては用いても用いなくてもよい。用いない方が好ましいが、目的に応じて適宜選択される。 L_1 および L_2 で表わされる基を

用いるときには以下の公知の連結基などが挙げられる。

(II) ヘミアセタールの開裂反応を利用する基

例えば米国特許第4,146,396号、特開昭60-249146号および同60-249149号に記載があり下記一般式で表わされる基である。ここに*印は一般式 (I) において左側に結合する位置を表わし、**印は一般式 (I) において右側に結合する位置を表わす。

一般式 (T-1)

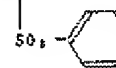
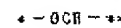
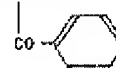
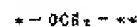


式中、 W は酸素原子、イオウ原子または $-N(R_{17})-$

基を表わし、 R_{15} および R_{16} は水素原子または置換基を表わし、 R_{17} は置換基を表わし、 t は 1 ま

たは 2 を表わす。 t が 2 のとき、2つの $-N(R_{17})-$

は同じものもしくは異なるものを表す。 R_{15} および R_{16} が置換基を表わすときおよび R_{17} の代表的な例は各々 $R_{12}-$ 、 $R_{12}CO-$ 、 $R_{12}SO-$ 、 $R_{12}(R_{13})NCO-$ または $R_{12}(R_{13})NSO_2-$ が挙げられる。ここで R_{12} は前に説明した R_{12} と同じ意味の基であり、 R_{13} は R_{12} と同じ意味の基である。 R_{15} 、 R_{16} および R_{17} の各々は 2 値を表わし、連結し、環状構造を形成する場合も包含される。一般式 (T-1) で表わされる基の具体的例としては以下のような基が挙げられる。

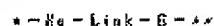


特開昭64-9455 (9)

(2) 分子内求核置換反応を利用して開裂反応を起こせる基

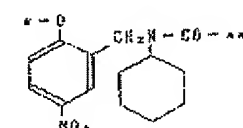
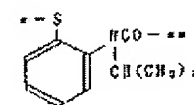
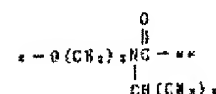
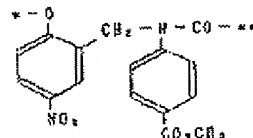
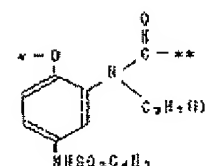
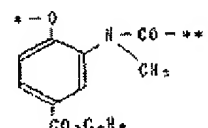
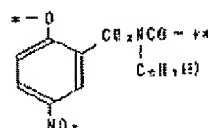
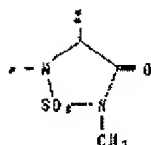
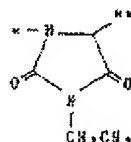
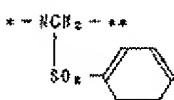
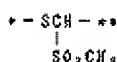
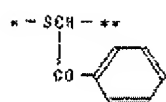
例えば米国特許第4,248,962号に記載のあるタイミング基が挙げられる。下記一般式で表わすことができる。

一般式 (T-2)



式中、*印は一般式(1)において左側に結合する位置を表わし、**印は一般式(1)において右側に結合する位置を表わし、 R_a は求核基を表わし、Bは求電子基を表わし、 R_a より求核攻撃を受けて**印との結合を開裂できる基であり、Linkは R_a とBとが分子内求核置換反応することができるように立体的に関連づける連結基を表わす。

一般式(T-2)で表わされる基の具体例としては例えば以下のものがある。

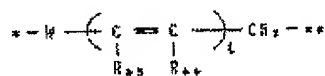


特開昭64-9455 (10)

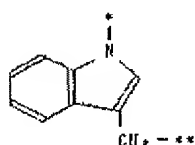
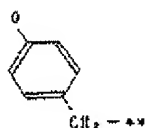
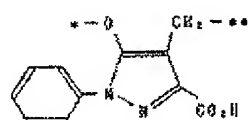
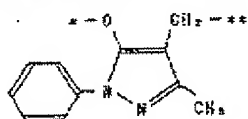
(3) 共役系に合った電子移動反応を利用して開裂反応を起こさせる基

例えば米国特許第4,409,323号または同4,421,845号に記載があり下記一般式で表わされる基である。

一般式 (T-3)



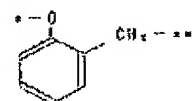
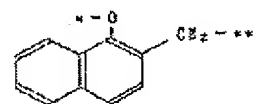
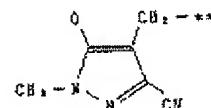
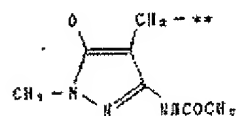
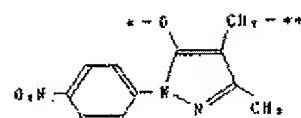
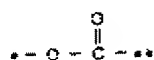
式中、*印、**印、W、R₂₅、R₂₆およびtは(T-1)について説明したのと同じ意味を表わす。具体的には以下のような基が挙げられる。



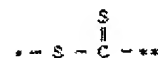
(4) エステルの加水分解による開裂反応を利用する基

例えば西独公開特許第2,626,815号に記載のある連結基であり以下の基が挙げられる。式中*印および**印は一般式(T-1)について説明したのと同じ意味である。

一般式 (T-4)



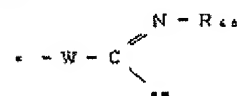
一般式 (T-5)



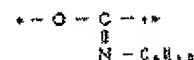
(4) イミノケタノールの開裂反応を利用する基

例えば米国特許第4,545,973号に記載のある連結基であり、以下の一般式で表わされる基である。

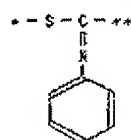
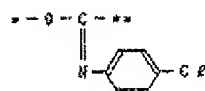
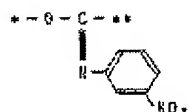
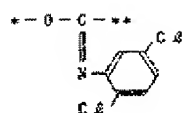
一般式 (T-6)



式中、*印、**印およびWは一般式(T-1)において説明したのと同じ意味であり、R₂₇はR₂₆と同じ意味を表わす。一般式(T-6)で表わされる基の具体的例としては以下の基が挙げられる。

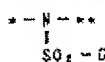


特開昭64-9455 (11)



一般式 (I) において B₁ および B₂ は各々現像時に開裂することにより、現像時に存在する現像主剤の酸化生成物を還元することが可能な酸化

基 Y' と結合する結合手を表わし、**印は A₂ と結合する結合手を表わす。



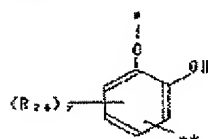
式中、G は一般式 (N-1) および (N-2) において説明したのと同じ意味を表わす。

Q' は特に好ましくは酸素原子または $\begin{array}{c} \text{*--N--**} \\ | \\ \text{SO}_2-\text{G} \end{array}$

で表わされる基である。

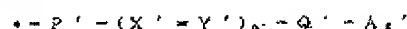
一般式 (V) で表わされる基において B₁ として特に好ましい基は下記一般式 (VI) または (VII) で表わされるものである。

一般式 (VI)



還元しうる残基を表わし、好ましくは下記一般式 (V) で表わされる基である。

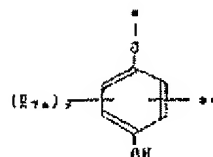
一般式 (V)



式中、*印は一般式 (I) において左側に結合する位置を表わし、A₂'、P'、Q' および n' は一般式 (I) において説明した A₂、P、Q、および n とそれぞれ同じ意味を表わし、上記一般式 (V) で示される基が B₁ を表わすときには n' 個の X' および n' 個の Y' の少なくとも 1 個は (C₂H₅)_n-B₂ を置換基として有するメチル基を表わし、その他の X' および Y' は置換または無置換のメチル基または酸素原子を表わす。ここで A₂'、P'、Q'、X' および Y' のいずれか 2 つの置換基が 2 個基となって環状構造を形成する場合も包含される。そのような環状構造は例えばベンゼン環またはビリジン環である。

一般式 (V) において P' は好ましくは酸素原子を表わし、Q' は好ましくは酸素原子または下記で表わされるものである。ここに *印は (X'

一般式 (VI)

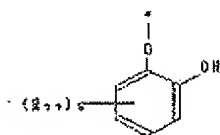


式中、*印は一般式 (I) において左側と結合する位置を表わし、**印は (C₂H₅)_n-B₂ と結合する位置を表わす。R₁ は一般式 (III) または (IV) において説明した R₁ と同じ意味である。γ は 0 ないし 3 を表わし、γ が整数のとき、R₁ は同じものまたは異なるものを表わす。また 2 つの R₁ が連なり環状構造を形成する場合も包含される。

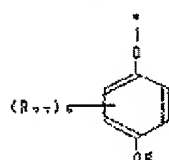
一般式 (V) で表わされる基において B₁ として特に好ましい基は下記一般式 (VII) または (IX) で表わされるものである。

特開昭64-9455 (12)

一般式 (III)

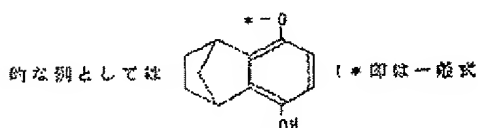


一般式 (IV)



式中*印は一般式 (I) において左側の結合する位置を表わし、*印のない側の整合を表わし、 R_1 は一般式 (III) または (IV) において説明した $R_{1,2}$ と同じ意味を表わす。 n が複数のとき複数個の R_1 は同じものまたは異なるものを表わす。また2つの R_1 が連結し環状構造を形成する場合も包含される。

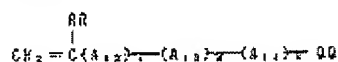
R_1 および R_2 の特に好ましい例としては以下



(IX) で説明したのと同じ意味を表わす) が挙げられる。

本発明の一般式 (I) で表わされる化合物は、ポリマーである場合も含まれる。即ち、下記一般式 (P-I) で表わされる単量体化合物より誘導され、一般式 (P-II) で表わされる繰り返し単位を有する重合体、あるいは、芳香族第1級アミン現像剤の酸化物とカップリングする能力をもたない少なくとも1個のエチレン基を含有する非芳香族第1級アミンの1種以上との共重合体である。ここで、単量体は、2種以上が同時に重合されていてもよい。

一般式 (P-I)



の基が挙げられる。すなわち、アルコキシ (メトキシ、エトキシなど)、アシルアミノ (アセトアミド、ベンズアミド、ヘキサジカンアミドなど)、スルホンアミド (メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミドなど)、アルキルチオ (メチルチオ、エチルチオ、ドデシルチオなど)、カルバモイル (N-プロピルカルバモイル、N-イソプロピルカルバモイル、N-イソブチルカルバモイル、N-4-(2,4-ジ-tert-ブチルフェノキシ)ブチルカルバモイルなど)、アルコキシカルボニル (メトキシカルボニル、プロピルカルボニルなど)、脂肪酸基 (メチル、イソブチル、イオクタチルなど)、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子など)、アリールチオ (フェニルチオ、4-ドデシルフェニルチオ)、スルファモイル (N-プロピルスルファモイル、スルファモイルなど)、アシル (アセチル、ベンゾイルなど)、ヒドロキシル、またはカルボキシル、が挙げられる。また R_1 が2つ連結し環状構造を形成する場合の代表

一般式 (P-II)



式中、RRは水素原子、炭素数1~4個の無機アルキル基、または塩素原子を表わし、 $A_{1,2}$ は $-CONH-$ 、 $-NHCONH-$ 、 $-NHCOO-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-SO_2NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 、 $-OCO-$ 、 $-OCONH-$ 、 $-NH-$ 又は $-O-$ を表わし、 $A_{1,2}$ は $-CONH-$ 又は $-COO-$ を表わし、 $A_{1,2}$ は炭素数1~10個の無置換もしくは置換アルキレン基、アラルキレン基または無置換もしくは置換アリレン基を表わし、アルキレン基は直鎖でも分岐鎖でもよい。

(アルキレン基としては例えばメチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、ジメチレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、デシルメチレン、アラルキレン基としては例えばベンジリデン、アリレン基としては例えばフェニレン、ナフチレンなど)

特開昭64-9455 (13)

ΩΩは、一般式(1)で表わされる化合物残基を置き、A、L、B、B、およびLのいずれの部位で結合していてもよい。

i、j、およびkは、iまたはjを表わすが、i、j、およびkが同時にありであることはない。

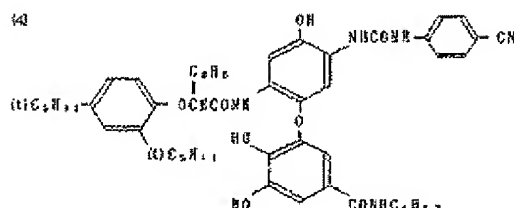
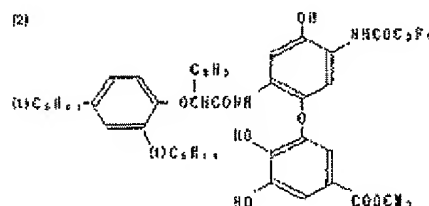
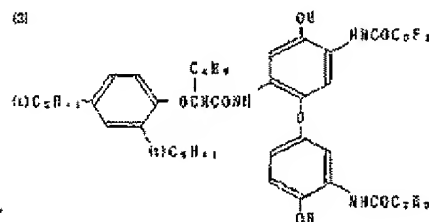
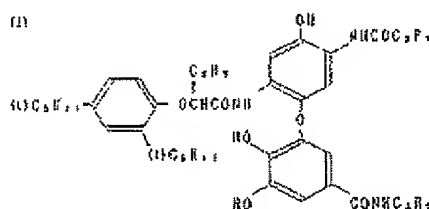
ここでA₁で表わされるアルキレン基、アラルキレン基またはアリーレン基の置換基としてはアリール(例えばフェニル)、ニトロ、水酸基、シアノ、スルホ、アルコキシ(例えばメトキシ)、アリールオキシ(例えばフェノキシ)、アシルオキシ(例えばアセトキシ)、アシルアミノ(例えばアセチルアミノ)、スルホアミド(例えばメタンスルホアミド)、スルファモイル(例えばメチルスルファモイル)、ハロゲン原子(例えばフッ素、塩素、臭素)、カルボキシ、カルバモイル(例えばメチルカルバモイル)、アルコキシカルボニル(例えばメトキシカルボニル)、スルホニル(例えばメチルスルホニル)が挙げられる。この置換基が2つ以上あるときは同じでも異なってよい。

次に、芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップリングしない非発色性エチレン橋単量体としては、アクリル酸、α-クロロアクリル酸、α-アルキルアクリル酸およびこれらのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくはアミド、メチレンビスアクリルアミド、ビニルエステル、アクリロニトリル、芳香族ビニル化合物、マレイン酸誘導体、ビニルピリジン類等がある。ここで使用する非発色性エチレン橋不飽和単量体は、2種以上を同時に使用することもできる。

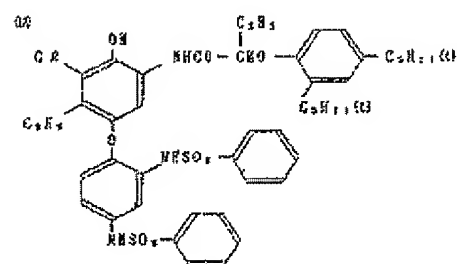
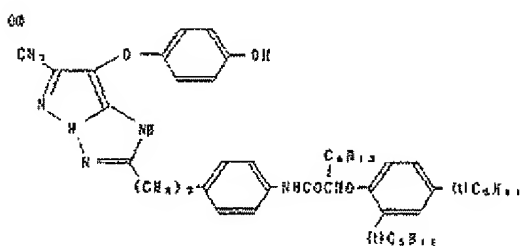
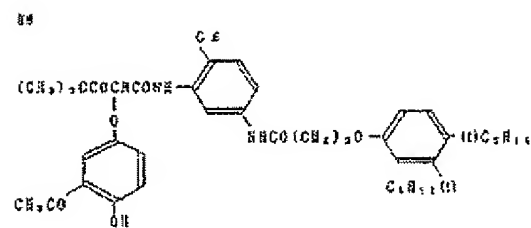
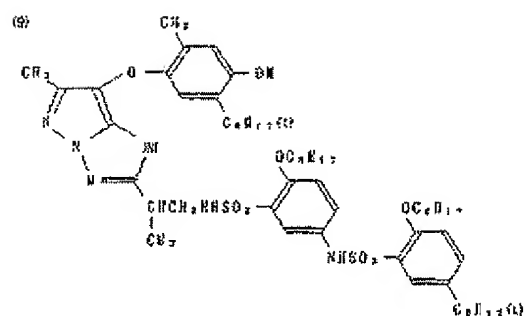
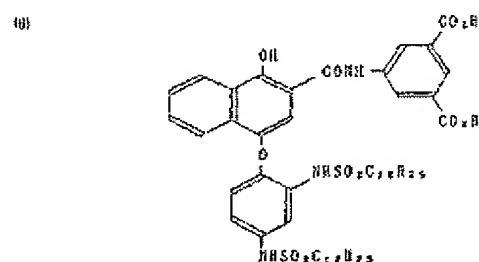
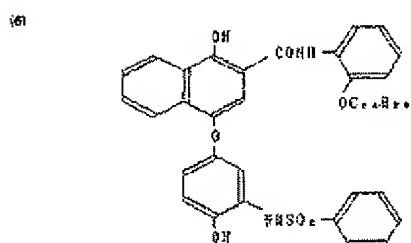
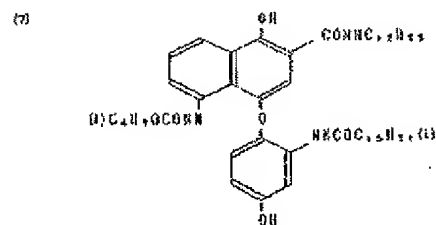
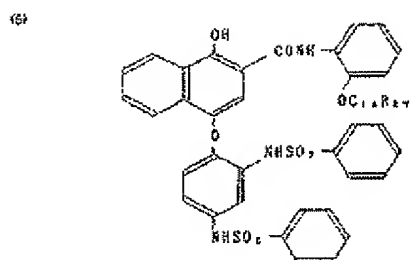
一般式(1)で表わされる化合物は従来の合成法によって容易に合成できる。例えば特開昭61-55643、同61-84646、同61-86751、同61-113060、同61-107245、同61-102647、同61-192646などに記載の方法によって合成できる。

(化合物例)

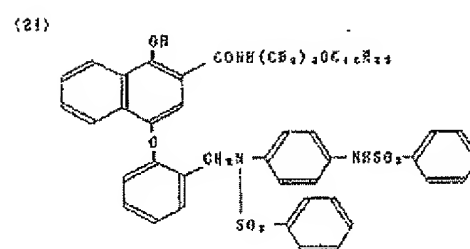
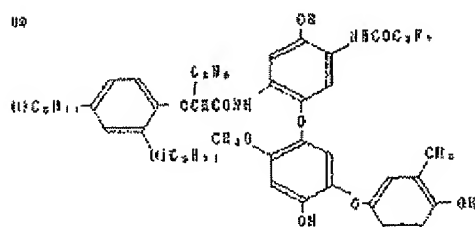
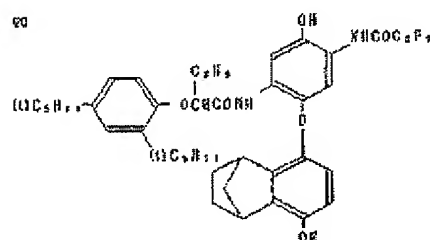
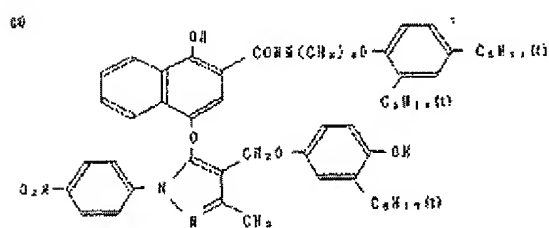
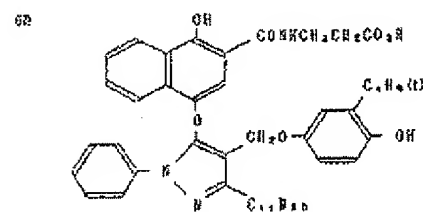
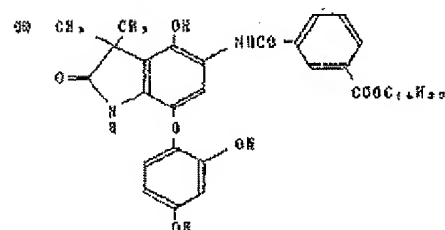
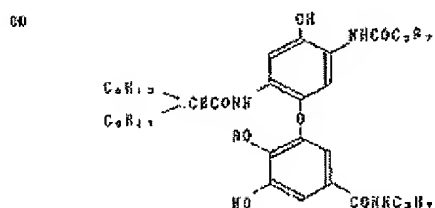
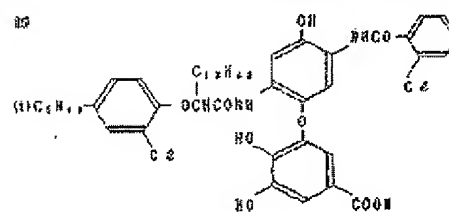
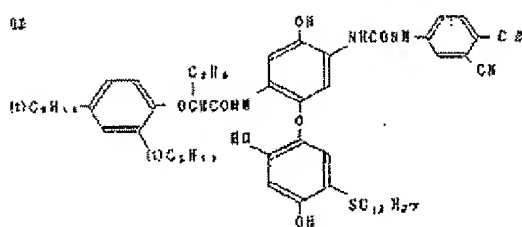
以下に、本発明の化合物の具体例を挙げるがこれらに限定されるわけではない。



特開第64-9455 (14)

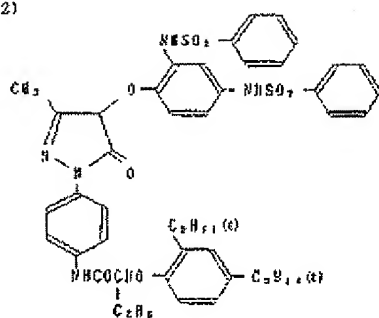


特開昭64-9455 (15)

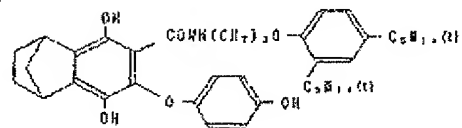


特開昭64-9455 (16)

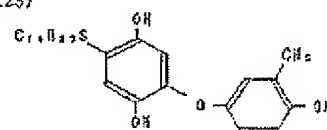
(22)



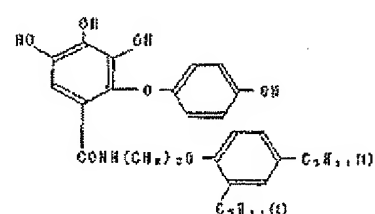
(24)



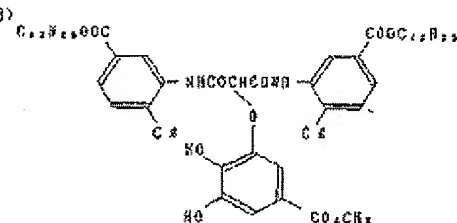
(25)



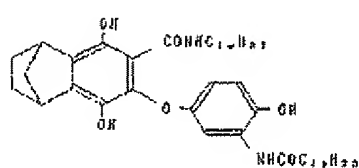
(26)



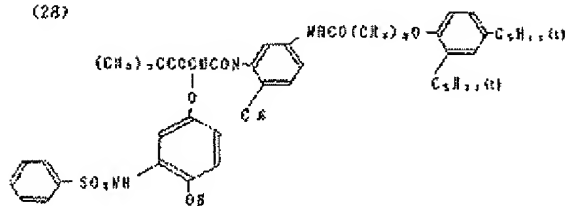
(23)



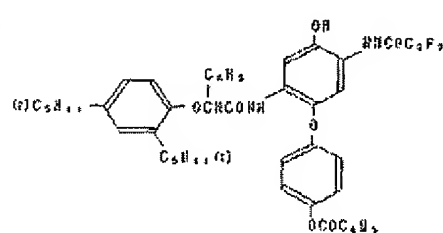
(27)



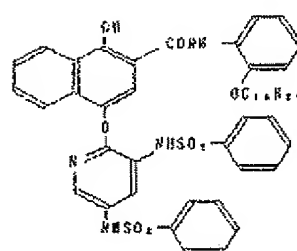
(28)



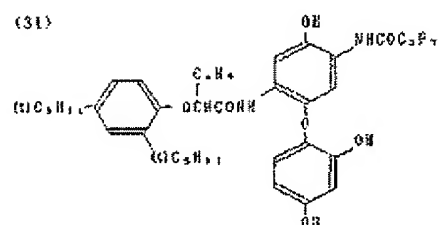
(29)



(30)

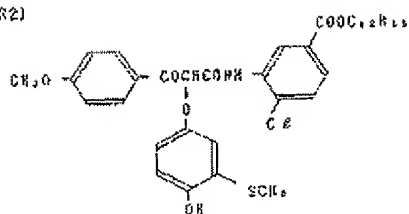


(31)

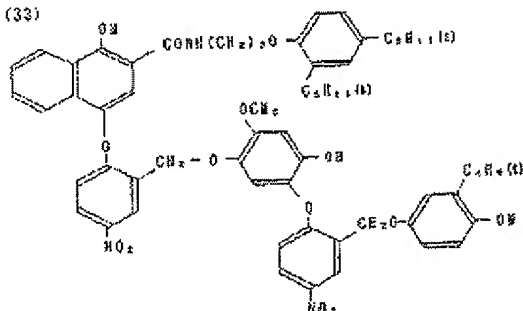


特開昭 64-9455 (17)

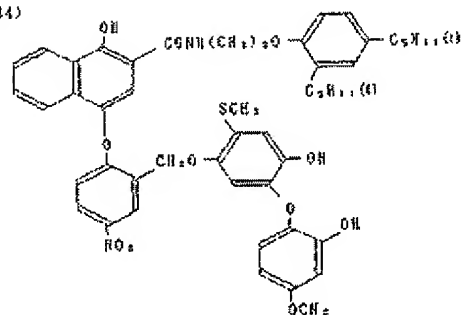
(32)



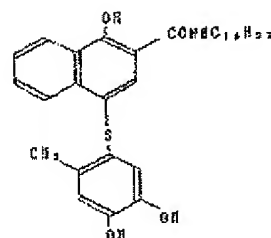
(33)



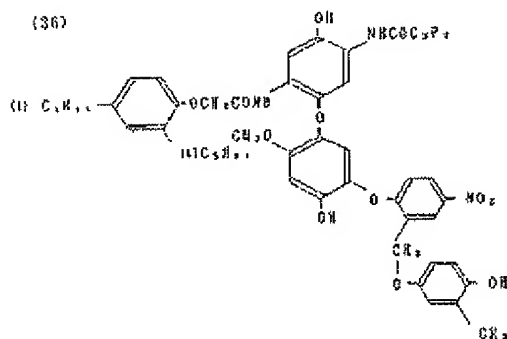
(34)



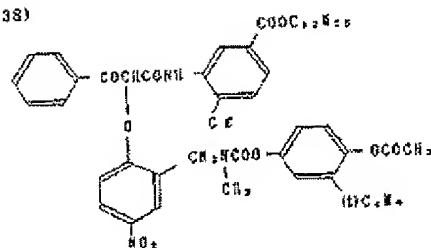
(35)



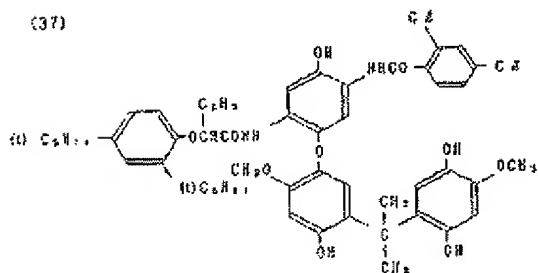
(36)



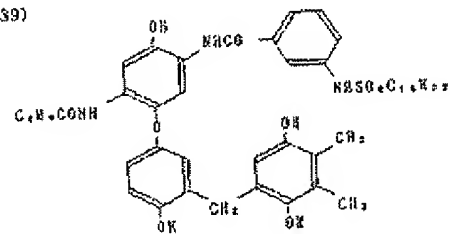
(38)



(37)

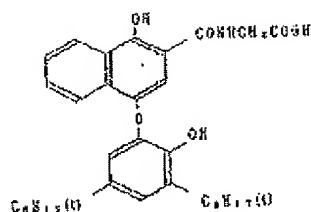


(39)

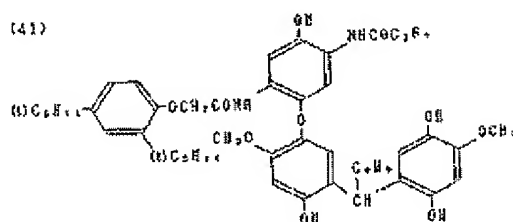


特開昭64-9455 (18)

(40)



(41)



乳剤が併用される場合、各乳剤にその使用量を加重した平均値である。

還元銀を含むことは感光性の点で光吸収量を増したり、分光増感色素の吸着を強めたり、あるいは分光増感色素による減感を弱めたりする有用な点も多く見られるが、迅速現像を行なう場合には現像速度の遅いことがハロゲン化銀粒子全体の現像速度を遅らせることになり、非常に不利をもたらす。微量の、たとえば1モル%以下、特に0.2モル%以下の還元銀を含有させることが含有させない場合に比べて現像速度が速くなる場合が存在する。これは、還元銀の含有により形成される潜像が現像を開始し易い安定な、あるいは大きな潜像を形成するようになり、また現像時に放出される沃素イオンが粒子内部に潜像を形成する粒子や内部にカブリ核を有する粒子に対してハロゲン変換により潜像やカブリ核を露出せしめ現像されるようにしたり、あるいは現像を抑制したり阻害したりするような他の化合物が粒子表面等に存在しているときには、沃素イオンがそれらを溶解

本発明の化合物はハロゲン化銀乳剤層又は非感光性層のどちらに添加してもよいがハロゲン化銀乳剤層の方が好ましい。

添加量としてはハロゲン化銀1モルに対し、 1×10^{-2} モル～1モル、好ましくは 5×10^{-3} モル～0.5モル、特に好ましくは 1×10^{-3} モル～0.1モルの範囲で用いられる。

2-1. ハロゲン化銀乳剤

2-1. ハロゲン化銀粒子

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は實質的に還元銀を含まない塩化銀乳剤である。實質的に還元銀を含まないとは、金ハロゲン化銀量に対する還元銀の含有量が平均還元銀含有率で2モル%以下であることであり、好ましくは1モル%以下である。更に好ましくは0.5モル%以下であり、最も好ましくは還元銀を全く含まないことである。

本発明の平均還元銀含有率は、感光性ハロゲン化銀乳剤層の平均還元銀含有率の単純平均ではなく、各相の塗布量を加重した平均値を言う。また各乳剤層中の平均還元銀含有率も各層に根據の

せしめることにより、相対的に現像速度が速くなるように見えるためである。これらの場合でも還元銀そのものが塩化銀や臭化銀に比べて、それを含む粒子の現像を遅らせていることに変わりはない。

従って本発明においては基本的に還元銀を含まないハロゲン化銀乳剤を用いることが好ましいが、上記のようなことを生じている場合には、微量の還元銀を含有させることが有利なこともある。

本発明に用いる塩化銀乳剤は任意の組成比をとることができ、純塩化銀であっても臭化銀であってもまたその中間の組成であってもよい。それらが更に前述のように微量の還元銀を含んでいてもよい。本発明に好ましく用いられるのは臭化銀含有率が10モル%以上の塩化銀乳剤である。カブリを増加せずに十分な感度を有する乳剤を得るには臭化銀含有率が20モル%以上であることが好ましいが、特に迅速性を要する場合には20モル%以下あるいは10モル%以下を用いることが好ましいこともある。還元銀含有率を少なくす

特開昭64-9455 (19)

ると、単に現像の迅速性が向上するだけでなく、それを含む感光材料を処理線でラミネングしたときに、現像液中に補充液量との関係で決まる平衡濃度の臭素イオンが低濃度で存在することになり、現像液そのものの迅速現像性を高く設定することができ、好ましい。

カブリを生じにくく、安定な感度や階調を示す乳剤を得るには臭化銀含有率は更に高くすることが望ましく、50モル%以上が良い。更に65モル%以上であれば非常に安定な乳剤が得られ、好ましい。臭化銀含有率が95 mol%を超すと迅速現像性がやや低下する。

ハロゲン化銀粒子の現像性は粒子全体の平均ハロゲン組成だけでは決まらず、粒子内でどのような分布をしているかによっても左右される。従って本発明のハロゲン化銀乳剤はその粒子中に、ハロゲン組成に関して分布あるいは構造を有することができる。その典型的なものは特公昭43-13162、特開昭61-215540、特開昭60-222345、特開昭61-75387 などに関連されているような粒子の内部

と表面が異なるハロゲン組成を有するコア-シェル型あるいは二重構造型の粒子である。このような粒子においてはコア部の形状とシェルの付いた全体の形状が同一のこともあれば異なることもある。具体的にはコア部が立方体の形状をしていて、シェル付き粒子の形状が立方体のこともあれば八面体のこともある。逆にコア部が八面体で、シェル付き粒子が立方体あるいは八面体の形状をしていることもある。またコア部は明確なレギュラー粒子であるのにシェル付き粒子はやや形状がくずれていたり、不定形状であることもある。また単なる二重構造でなく、特開昭60-222344に関連されているような三重構造にしたりそれ以上の多層構造にすることや、コア-シェルの二重構造の粒子の表面に異なる組成を有するハロゲン化銀を薄くつけたりすることができる。

粒子の内部に構造を持たせるには上述のような包み込む構造だけでなく、いわゆる接合構造を有する粒子をつくることができる。これらの例は特開昭59-133549、特開昭58-108526、EP19929042、

特公昭58-24772、特開昭59-16254 などに関連されている。接合する結晶はホストとなる結晶と異なる組成をもってホスト結晶のエッジやコーナ-部、あるいは面部に接合して生成させることができる。このような接合結晶はホスト結晶がハロゲン組成に関して均一であってもあるいはコア-シェル型の構造を有するものであっても形成させることができる。

接合構造の場合にはハロゲン化銀固溶体の組み合わせは当然可能であるが、ロタン銀、炭酸銀などの塩類構造でない銀塩化合物をハロゲン化銀と組み合わせ接合構造をとることができる。またPbOのような非銀塩化合物も接合構造が可能であれば用いてもよい。

これらの構造を有する粒子は、たとえばコア-シェル型の粒子においてコア部が臭化銀含有量が高く、シェル部が臭化銀含有量が低くても、また逆にコア部の臭化銀含有量が低く、シェル部が高い粒子であってもよい。両方に接合構造を有する粒子についてもホスト結晶の臭化銀含有率が高く、

接合結晶の臭化銀含有率が相対的に低い粒子であっても、その逆の粒子であってもよい。

また、これらの構造を有する粒子のハロゲン組成の異なる境界部分は、明確な境界であっても、組成差により混雑を形成して不明確な境界であってもよく、また積極的に連続的な構造変化をつけたものでもよい。

本発明においては、ハロゲン組成に関して粒子内で均一な組成を有するものよりは、何らかの構造を有する粒子より成る乳剤が好ましく用いられる。特に粒子内部より粒子表面により臭化銀の少ないハロゲン組成を有する粒子が、より好ましく用いられる。その代表的なものはコア部にシェル部より高い含有率の臭化銀を含むコア-シェル型の乳剤である。コア部とシェル部の構成モル比は0:100~100:0の間であれば任意の比率をとり得るが均一構造の粒子と明確に異なるようにするには3:97~98:2の間が好ましい。シェル部の形成をハロゲン銀の溶解度の差を利用したいわゆるハロゲン変換によって行なう場合に

特開昭64-9455 (20)

ば、コア部を均一に覆っていないもの98:2より少なくともかわらない。より好ましいコアとシェルの比率は5:95~85:15の間であり、更に好ましくは15:85~70:30の間である。コア部とシェルの炭化銀含有量の差はコア部とシェルの構成モル比により異なるが、5モル%以上であることが好ましい。更に好ましくは10モル%以上である。コア部とシェルの炭化銀含有率があまり異ならないと、すなわち組成差が少ないと、均一構造の粒子とあまり変わらず低感である。組成差が大であると、圧力による波磨等をひき起こし易くなるのでそれらを軽減させるための工夫が必要になる。適切な組成差はコア部とシェルの構成比に依存し、9:100または100:0の構成比に近いほど組成差は大なることが好ましく、構成比が近いほど組成差は小さくすることが好ましい。

本発明に用いる塩炭化銀粒子は双晶面を含まない正常品でも、日本写真学会編、写真工業の基礎銀塩写真編(コロナ社、P.183に解説されてい

るような例、たとえば双晶面を一つ含む一重双晶、平行な双晶面を2つ以上含む平行多重双晶、非平行な双晶面を2つ以上含む非平行多重双晶などから目的に応じて選んで用いることができる。正常品の場合には(100)面からなる立方体、(111)面からなる八面体、特公昭55-42737、特開昭60-222642に開示されている(110)面からなる12面体粒子を用いることができる。さらにJournal of Imaging Science 30巻247ページ1986年に報告されているような(211)を代表とする(h11)面粒子、(321)を代表とする(h21)面粒子、(210)面を代表とする(h20)面粒子と(321)面を代表とする(h31)面粒子も調製法に工夫を要するが目的に応じて選んで用いることができる。(100)面と(111)面が一つの粒子に共存する14面体粒子、(100)面と(110)面が共存する粒子あるいは(111)面と(110)面が共存する粒子など、2つの面あるいは多数の面が共存する粒子も目的に応じて選んで用いることができる。

本発明に用いる塩炭化銀粒子の形状は前述のよ

うな立方体や八面体以外の十四面体や十二面体でもよく、不定形でもよい。特に接合型の粒子の場合には不定形ではないが、ホスト結晶のコーナーやエッジにあるいは面上に均一に接合結晶を生成し、規則的な粒子形状を呈する。また球状であってもよい。本発明においては立方体粒子と八面体粒子がより好ましく用いられる。平板粒子も好ましく用いられるが、特に円換算の粒子直径の粒子厚みに対する比の値が5以上とくに8以上の平板粒子が全粒子の投影面積の50%以上を占める乳剤は迅速現像性に優れている。このような平板状粒子に対しても前述のような構造性を持たせたものはより有用である。

塩化銀あるいは塩化銀含有量の多い塩炭化銀は立方体の形状になりやすいことが知られている。八面体、12面体あるいは平板状の粒子を得るときには、工夫が必要であるが、これらの方法はJournal of Photographic Science 21巻39ページ(1973年)のClasらの報告[International Congress of Photographic Science (Rochester

1973年)に発表されたHynschの報告特開昭55-26589、特開昭56-111935、特開昭58-211937、特開昭58-102525、特開昭58-111936、特開昭61-144228などに開示されている。

本発明に用いる塩炭化銀乳剤はEP-009672761、EP-006441281などに開示されているような粒子に丸をもたらず処理、あるいはDE-230644702、特開昭60-221320に開示されているような表面の改質を行ってもよい。

本発明に用いる塩炭化銀乳剤は表面潜像型が好ましいが、特開昭59-133542に開示されているように現像液あるいは現像の条件を選ぶことにより内部潜像型の乳剤も用いることができる。またうすいシェルのをかぶせる複内部潜像型乳剤も目的に応じて用いることができる。

2-2. ハロゲン化銀粒子の形成

本発明に用いる塩炭化銀乳剤はP.Glofides著Chimie et Physique Photographique(Paul Montal社刊、1967年)、G.P.Duffin著Photographic Emulsion Chemistry(Focal Press刊、1966年)、

特開昭64-9455 (21)

V.L.Zelikman et al. *Baking and Coating: Photographic Emulsion* (Focal Press 刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸洗法、中造法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形成としては片割混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する媒相中のpHを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

添加する可溶性銀塩水溶液あるいは可溶性ハロゲン化アルカリ水溶液の片方あるいは両方の液を2種類以上用意し、用意した2種類以上の水溶液の濃度あるいは組成をそれぞれ変えることも必要によっては有効である。特公開51-21454に開示

されている添加方法はその一例であり必要に応じて用いることができる。特公開48-36890に開示されている添加速度を時間とともに加速させる方法、米国特許4242445に開示されている添加濃度を時間とともに高める方法は本発明に用いる塩素化銀乳剤の調製法としては好ましいものである。粒子形成中あるいは粒子形成後の適当な時期に粒子の一部を異種のアニオンでハロゲン変換することは本発明に用いる塩素化銀乳剤の調製法として好ましい。粒子形成後にハロゲン変換を行なう時期としては脱塩工程以前、脱塩工程以降化学熱成前、化学熱成中、化学熱成後、塗布前などに行なうことができる。化学増感前あるいは色素吸着前にハロゲン変換するのが好ましい。ハロゲン変換に用いるアニオンとしては用いる塩素化銀粒子より難溶性銀塩を形成する化合物が好ましい。Cl⁻含量が50%以上の高塩化銀粒子の場合には臭化物、チオシアン化物などが好ましい。2種類以上のアニオンを併用するのは場合によって好ましい。用いるアニオンの量は全ハロゲン化銀量に対して

0.01~10モル%がよい。好ましくは0.1~3モル%である。特願昭60-146077に開示されているように塩素化銀粒子に臭化銀含量の高い局在した箇所を作るのは特に好ましい。

局在した主に臭化銀からなる層を作るには高塩化銀粒子形成後、水溶液銀塩と水溶性臭化物塩を添加しシェルフ付けを行ってもよいし、水溶性臭化物塩のみ添加し熱熟成してもよい。

局在した主に臭化銀からなる層を作る時期は水洗工程前、化学増感前あるいは後、塗布前のどの工程でもよい。局在した層は全ハロゲン化銀量の0.01モル%~10モル%がよい。好ましくは全ハロゲン化銀量の0.1モル%~3モル%である。局在した層の臭化銀含量は高塩化銀粒子の平均臭化銀含量より多くなければならない。より好ましくは50モル%以上が臭化銀でありさらに好ましくは70モル%以上である。即ち高塩化銀粒子の平均臭化銀含量に比べて20モル%以上、好ましくは40モル%以上、特に60モル%以上臭化銀含量が多いことが好ましい。局在した層の存在は

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) などの表面分析手法により分析できる。

XPS法に関しては、相原博一ら、電子の分光（共立ライブラリー19、共立出版発行、昭和53年）を参考にすることができる。

ハロゲン化銀粒子形成または物理熱成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

特にイリジウム塩はハロゲン化銀に対し10⁻⁴~10⁻⁶モル/モル、より好ましくは10⁻⁵~10⁻⁶モル/モル用いられる。これは、イリジウム塩を用いずに調製した乳剤に比べ、逆正露光感度域をはずれて高感度や低感度での迅速現像性や安定性を得る上で特に有用である。

特願昭61-102864、特願昭60-147121に開示されているような多価金属イオンを多量にドープした乳剤は複反則不軌改良のために好ましく、本発明の塩素化銀乳剤に用いることができる。

特開昭64-9455 (22)

ハロゲン化銀乳剤は粒子形成後通常物理熱成、乾燥および化学熱成を行ってから塗布に使用する。

公知のハロゲン化銀溶液（例えば、アンモニア、ロダンカリまたは米国特許第3,271,157号、特開昭51-12360号、特開昭53-82408号、特開昭53-144319号、特開昭54-100717号もしくは特開昭54-155828号等に記載のチオエーテル類およびチオン化合物）の存在下で物理熱成を行うと、規則的な結晶形を有し、均一に近い粒子サイズ分布を有する単分散乳剤が得られる。物理熱成前後の乳剤から可溶性銀塩を除去するためには、スーデル水洗、フロキュレーション沈降法または限外濾過法などに従う。

2-3. 化学増感

本発明に使用するハロゲン化銀乳剤は、硫黄もしくはセレン増感、還元増感、貴金属増感などの単独もしくは併用により化学増感することができる。

すなわち、活性ゼラチンや銀と反応し得る硫黄を含む化合物（例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、

メルカプト化合物類、ローゲン類）を用いる硫黄増感法；還元性物質（例えば第一アズラン、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物）を用いる還元増感法；金属化合物（例えば、金錯塩のほか、Pt、Ir、Pd、Rh、Feなどの周期表Ⅷ族の金属の錯塩）を用いる貴金属増感法などを単独でまたは組み合わせて用いることができる。

これらの具体例は、硫黄増感法については米国特許第1,574,944号、同第2,410,689号、同第2,278,947号、同第2,728,669号、同第3,656,955号等、還元増感法については米国特許第2,983,609号、同第2,419,974号、同第4,054,453号等、貴金属増感法については米国特許第2,339,683号、同第2,448,060号、英国特許第618,061号等の各明細書に記載されている。

本発明の塩化銀乳剤においては、硫黄増感もしくはセレン増感が、迅速現像性および処理安定性の点から好ましく用いられる。この増感に際しヒドロキシアザインテン化合物を存在させること

が好ましい。

2-4. ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ

ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状もしくは球に近い粒子の場合は粒子直径を、立方体粒子の場合は、稜長をそれぞれ粒子サイズとし投影面積にもどづく平均である）は、 2μ 以下で 0.1μ 以上が好ましいが、特に好ましいのは 1μ 以下 0.15μ 以上である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいづれでもよい。粒子数あるいは重量で平均粒子サイズの $\pm 20\%$ 以内に金粒子の90%以上、特に95%以上が入るような粒子サイズ分布の狭い、いわゆる単分散ハロゲン化銀乳剤を本発明に使用することができる。また感光材料が目標とする階調を満足させるために、実質的に同一の感色性を有する乳剤層において粒子サイズの異なる2種以上の単分散ハロゲン化銀乳剤を同一層に混合または別層に重層塗布することができる。さらに2種類以上の多分散ハロゲン化銀乳剤あるいは単分散乳剤と多分散乳剤との組合せを混合あるいは重層して使用することもできる。

本発明においては、単分散乳剤を二種以上混合または重層して用いることが特に好ましい結果を与える。

2-5. ハロゲン化銀乳剤添加剤

本発明に用いる塩化銀乳剤の調整時に用いられる保護コロイドとして及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

たとえばゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼイン等の蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類等の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体などの澱粉誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾール等の単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高